



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

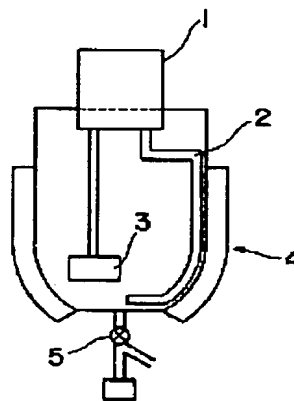
(11) Publication number: **08190912 A**(43) Date of publication of application: **23.07.96**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/62****H01M 10/40**(21) Application number: **07021051**(22) Date of filing: **12.01.95**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(72) Inventor:  
**ABE MASANORI**  
**TOMIYAMA HIDEKI**  
**SANO TAKAYUKI****(54) MANUFACTURE OF NEGATIVE MIX OF  
NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To enhance long storage capability without drop in viscosity of a negative mix by adding a negative active material, a conductor, and a binder to a solvent under existing of a surfactant, and kneading to disperse them.

**CONSTITUTION:** Carboxymethylcellulose and a compound represented by a specific formula as a surfactant are put in water in a dispersion tank 4 to prepare a solution of viscosity increasing agent. Polyvinylidene fluoride, acetylene black, graphite and  $\text{SiSnO}_3$  are put in the solution of viscosity increasing agent, and a stirring blade 3 and an anchor blade of a stirrer 1 are rotated to disperse them while viscosity is controlled to prepare a negative mix. The negative mix is applied to a copper foil, then dried to prepare a negative electrode. A aggregate such as a binder aggregate and a carbon aggregate in the negative mix is remarkably decreased, reaggregation of the dispersed materials is rarely produced. A secondary battery using this negative mix has long charge/discharge life.



COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-190912

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62	Z			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平7-21051

(22)出願日 平成7年(1995)1月12日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 阿部 雅則

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 富山 秀樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 佐野 貴之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

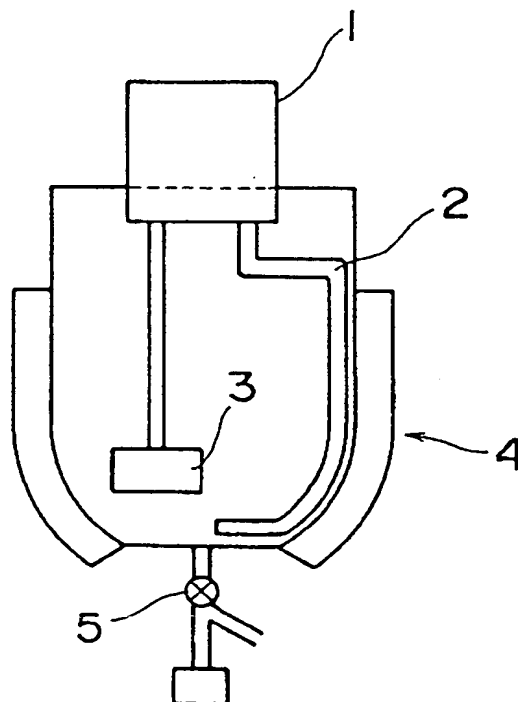
(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 非水二次電池の負極用合剤の製造方法

(57)【要約】

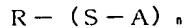
【目的】 負極活物質、導電剤及び結着剤が均一に分散されて、高粘度で凝集物がほとんどない、非水二次電池の負極用合剤を製造する方法を提供する。

【構成】 負極活物質、導電剤及び結着剤を、界面活性剤の存在下に溶媒中に添加し、そして混練分散することからなる非水二次電池の負極用合剤の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

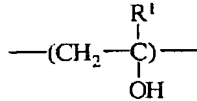
【請求項 1】 負極活物質、導電剤及び結着剤を、界面活性剤の存在下に溶媒中に添加し、そして混練分散することからなる非水二次電池の負極用合剤の製造方法。 \*



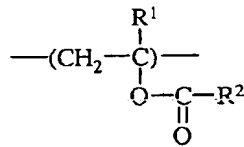
【但し、R は疎水基または疎水性重合体の基を表わし、n は 1 又は 2 を表わし、そして A は下記の (1) ~ (3) :

## 【化 1】

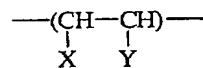
(1)



(2)



(3)



【但し、R<sup>1</sup> は水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアル※

MB<sub>m</sub>

【但し、M は Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Sb、P、B、Al 及び As からなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、B は O、S、Se 及び Te からなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、そして m は 1 ~ 10 の範囲にある】で表わされる化合物である請求項 1 に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項 6】 溶媒が、水である請求項 1 に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項 7】 結着剤が、弗素樹脂である請求項 1 に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項 8】 溶媒が、増粘剤を含んでいる請求項 1 に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水二次電池の負極用合剤の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 二次電池としては、従来から鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム系などのアルカリ蓄電池が知られている。最近、さらに高エネルギー密度、高エネルギー効率の二次電池として非水二次電池（特にリチウム二次電池）が注目されている。

【0003】 非水二次電池においては、負極活物質とし

2

\* 【請求項 2】 該界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である請求項 1 に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項 3】 該界面活性剤が、下記の一般式 (I) :  
... (I)

※キル基を表わし、R<sup>2</sup> は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>4</sup> は水素原子、メチル基、-CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>（ただし M<sup>1</sup> は水素原子、-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 又はアルカリ金属を表わす）またはシアノ基を表わし、X は水素原子、-COOM<sup>1</sup>（ただし M<sup>1</sup> は上記と同義である）または -CONH<sub>2</sub> を表わし、Y は、-COOM<sup>1</sup>（ただし M<sup>1</sup> は上記と同義である）、-SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（ただし M<sup>1</sup> は上記と同義である）、-OSO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（ただし M<sup>1</sup> は上記と同義である）、-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（ただし M<sup>1</sup> は上記と同義である）、-CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（ただし M<sup>1</sup> は上記と同義である）または -CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>を表わす。）で表わされる繰返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種を表わす。】で表わされる化合物である請求項 1 に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項 4】 該溶媒が、界面活性剤を溶媒 100 重量部に対して 0.01 ~ 0.1 重量部の割合で含有している請求項 1 に記載の非水二次電池の負極用合剤の製造方法。

【請求項 5】 該負極活物質が、下記の一般式 (II) :

... (II)

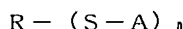
てリチウム金属やリチウム合金が代表的である。この場合、負極にはリチウム金属を主として使用するため、負極合剤の製造の必要はないが、正極合剤を製造する必要がある。正極合剤は、通常、二酸化マンガン粉末等の正極活物質と、アセチレンブラック粉末及びグラファイト粉末の導電剤とを、ポリビニルアルコール (PVA) 等の増粘剤水溶液に加えて混合し、ニーダー中に投入して混練し、得られた混練物にポリテトラフルオロエチレンディスパージョン等の結着剤を添加して再度混練し、そして真空脱気して製造される。他の方法として、特開昭 63-236258 号公報には、界面活性剤と消泡剤とを添加した増粘剤溶液に活物質、導電剤と結着剤とを加えた後、混練して正極合剤を製造する方法が開示されている。更に、特開平 1-32067 号公報には、正極活物質、導電剤と増粘剤を、予め乾式混合し、その後この混合物に希釈剤と結着剤を別個に、あるいは一緒に加えて混練して正極合剤を製造する方法が開示されている。

【0004】 負極活物質としてリチウム金属やリチウム合金を用いる非水二次電池においては、充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、このような危険性を回避したりリチウムを吸蔵・放出することができる金属化合物や

炭素質材料が実用化されるようになってきた。負極活物質として金属化合物や炭素質材料を使用する場合の非水二次電池の負極合剤は、前記と同様に負極活物質等を結着剤中に分散させることにより得られる。例えば、負極活物質、鱗片状黒鉛（導電剤）、結着剤としてポリ弗化ビニリデン及び溶媒を混合分散した合剤を使用して、負極シートを作製している（例、特開平2-265167号公報）。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者の検討により、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に添加し、混練分散することにより得られる非水二次電池の負極用合剤を、例えばセパレーターに塗布し、ローラーによるプレス処理を行なって得られる負極シートの表面に、粗大な凝集物が残存する場合や、凝集物の脱落による塗膜欠陥の発生があることが明らかになった。そして、これは負極用合剤中に存在する導電剤や結着剤の凝集物に起因することも明らかとなった。本発明者の検討によると、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に添加して混練分散した場合、粘度が低下し易いため、上記凝集物が発生



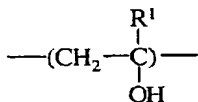
〔但し、Rは疎水基または疎水性重合体の基を表わし、nは1又は2を表わし、そしてAは下記の(1)～

(3)：

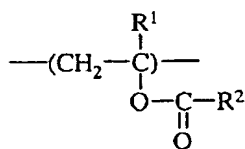
#### 【0008】

〔化2〕

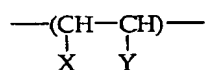
(1)



(2)



(3)



【0009】（但し、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数※MBa

〔但し、MはSi、Ge、Sn、Pb、Bi、Sb、P、B、Al及びAsからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、BはO、S、Se及びTeからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、そしてmは1～10の範囲にある〕で表わされる化合物である上記の製造方法。

7) 結着剤が、ポリ弗化ビニリデン等の弗素樹脂である

\*することが明らかとなった。即ち、粘度が低下した状態では十分な混練分散を行なうことができないことから、粘度低下後は分散状態がほとんど良化しないためである。本発明の界面活性剤の使用により、粘度低下させることなく比較的短時間で良好な分散状態が得られることが分かった。本発明の目的は、負極活物質、導電剤及び結着剤が均一に分散されて、高粘度で、凝集物がほとんどない非水二次電池の負極用合剤を製造する方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、負極活物質、導電剤及び結着剤を、界面活性剤の存在下に溶媒中に添加し、そして混練分散することからなる非水二次電池負極用合剤の製造方法により達成することができる。

【0007】本発明の上記製造方法の好ましい態様は下記のとおりでである。

1) 界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤である上記の製造方法。

2) 界面活性剤が、下記の一般式(I)：



※1～6のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基、-CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>（ただしM<sup>1</sup>は水素原子、-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>又はアルカリ金属を表わす）またはシアノ基を表わし、Xは水素原子、-COOM<sup>1</sup>（ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）または-CONH<sub>2</sub>を表わし、Yは、-COOM<sup>1</sup>（ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）、-SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）、-OSO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）、-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）、-CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）または-CO NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>を表わす。）で表わされる繰返し単位からなる群より選ばれる少なくとも一種を表わす。〕で表わされる化合物である請求項1に記載の非水二次電池負極用合剤の製造方法。

【0010】3) 溶媒が、上記界面活性剤を溶媒100重量部に対して0.01～0.1重量部の割合で含有している上記の製造方法。

4) 溶媒が、水である上記の製造方法。

5) 溶媒が、さらにカルボキシメチルセルロース等の増粘剤を含んでいる上記の製造方法。

6) 負極活物質が、下記の一般式(II)：



上記の製造方法。

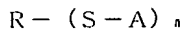
8) 導電剤が、天然黒鉛（鱗片状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック及び／又はアセチレンブラックである上記の製造方法。

9) 負極活物質、導電剤及び結着剤の界面活性剤の存在下での溶媒中への添加が、負極活物質、導電剤及び結着

5

剤を、界面活性剤を含有する溶媒に添加することにより行なわれる上記の製造方法。

【0011】本発明の製造方法は、正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池の、負極活物質を含む負極を形成するために使用される負極合剤の製造方法である。本発明の製造方法も例を、図1を参照しながら説明する。分散タンク4内に、界面活性剤を含有する溶媒を投入し、さらに負極活物質、導電剤及び結着剤を投入し、次いで攪拌機1の分散用の攪拌翼3及びアンカー翼2を回転させて混練分散を\*10

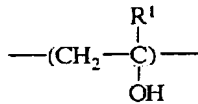


〔但し、Rは疎水基または疎水性重合体の基を表わし、nは1又は2（好ましくは1）を表わし、そしてAは下記の(1)～(3)：

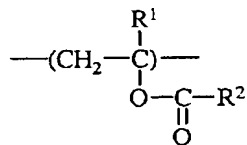
【0013】

【化3】

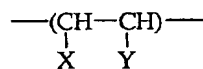
(1)



(2)



(3)



【0014】（但し、R<sup>1</sup> は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>4</sup> は水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{COOM}^1$ （ただしM<sup>1</sup>は水素原子、 $-\text{NH}_4^+$ 又はアルカリ金属を表わす）またはシアノ基を表わし、Xは水素原子、 $-\text{COOM}^1$ （ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）または $-\text{CONH}_2$ を表わし、Yは、 $-\text{COOM}^1$ （ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）、 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ （ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）、 $-\text{OSO}_3\text{M}^1$ （ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）、 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}^1$ （ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）、 $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}^1$ （ただしM<sup>1</sup>は上記と同義である）または $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ を表わす。）で表わされる繰返し単位からなる群より選ばれた少なくとも一種を表わす。]

【0015】上記一般式(1)のRの疎水基としては、脂肪族炭化水素基（例、アルキル、アルケニル及びアルキニル）、芳香族炭化水素基（例、フェニル及びナフチ

6

\*行なう。一般に攪拌は20分～2時間行なう。得られた分散液（負極合剤）はバルブ5を開いて取り出される。分散液は、一般に、100～1000mPa・S（25℃）の粘度を有する。

【0012】本発明で使用される界面活性剤は、ノニオン系、アニオン系あるいはカチオン系など、どのようなものでも使用することができる。本発明ではノニオン系界面活性剤が好ましい。あるいは、上記界面活性剤は、下記の一般式(1)の化合物であることが好ましい。

... (1)

ル）、脂環式炭化水素基、及び置換基を有するこれらの基を挙げることができる。置換基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、N-置換スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基及びアシル基を挙げることができる。上記Rは、アルキル基が好ましく、特に置換基を持たないアルキル基およびフェニル基で置換されたアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素原子数は、3～70が一般的で、4～50が好ましく、特に8～24が好ましい。更に、Rは、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び置換基を有するこれらの基、そして疎水性重合体基の場合が、得られる分散液の分散安定性が向上し、好ましい。

【0016】上記疎水性重合体基の疎水性重合体としては、ポリスチレン、スチレンを含む共重合体、ポリメタクリル酸エステル（例、ポリメチルメタクリレート）、メタクリル酸エステルを含む共重合体、ポリアクリル酸エステル、アクリル酸エステルを含む共重合体、ポリブテン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリバーサチック酸ビニル等の水不溶性重合体、バーサチック酸ビニルを含む水不溶性共重合体、ポリオキシプロピレンやポリオキシテトラメチレン等の水不溶性ポリオキシアルキレン類、水不溶性のポリアミド及び水不溶性のポリエステルを挙げることができる。これらの中で、ポリスチレン、スチレンを含む共重合体、ポリメタクリル酸エステル、メタクリル酸エステルを含む共重合体、ポリアクリル酸エステル、アクリル酸エステルを含む共重合体及びポリ塩化ビニルが好ましい。これらの重合体の重合度は、2～500が好ましく、さらに2～200が好ましく、特に2～100が好ましい。

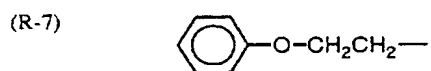
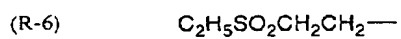
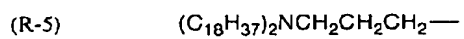
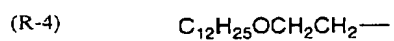
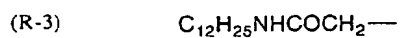
【0017】上記一般式(1)のRの疎水基の好ましい例として下記のもの挙げることができる。

【0018】

【化4】

(5)

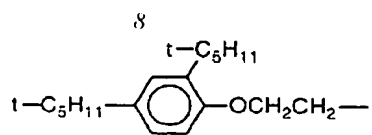
特開平 8 - 1 9 0 9 1 2



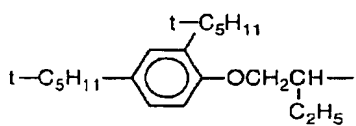
【 0 0 1 9 】

【 化 5 】

(R-8)

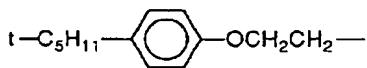


(R-9)

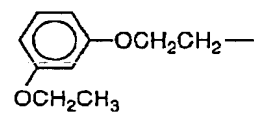


10

(R-10)

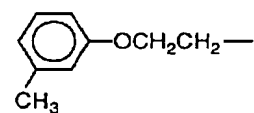


(R-11)

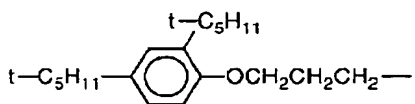


20

(R-12)



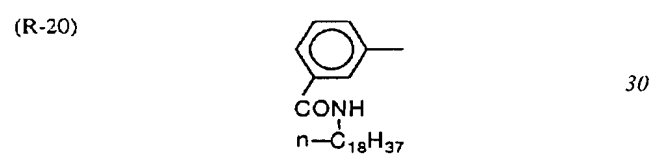
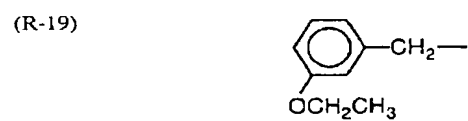
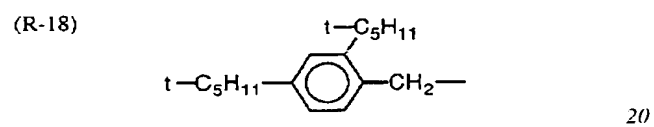
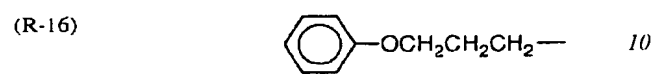
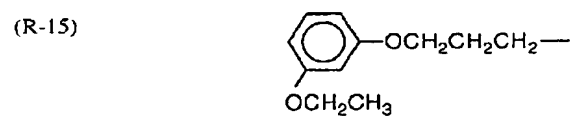
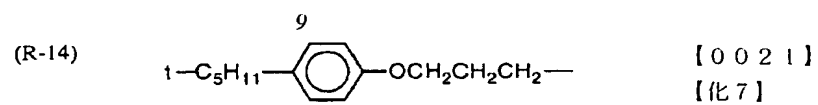
(R-13)



30

【 0 0 2 0 】

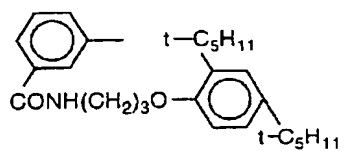
【 化 6 】



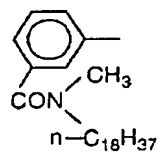
11

12

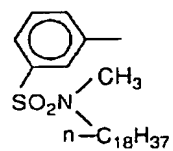
(R-21)



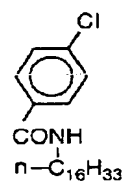
(R-22)



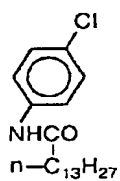
(R-23)



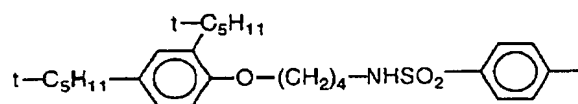
(R-24)



(R-25)



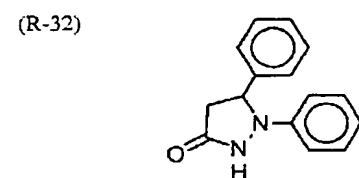
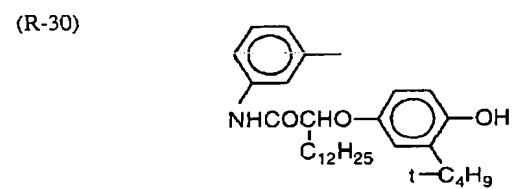
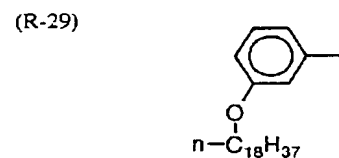
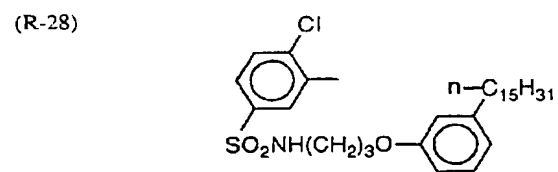
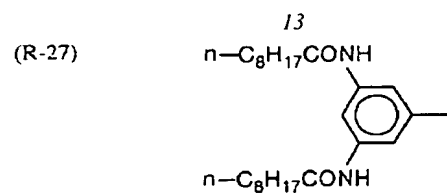
(R-26)



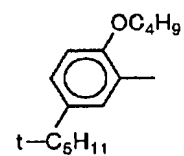
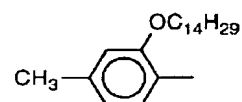
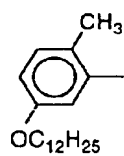
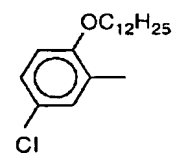
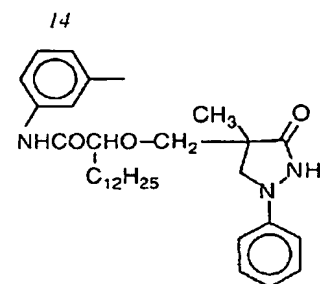
【 0 0 2 2 】

【 化 8 】





【 0 0 2 3 】  
 【 化 9 】

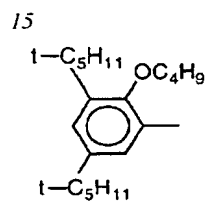


【 0 0 2 4 】  
 【 化 1 0 】

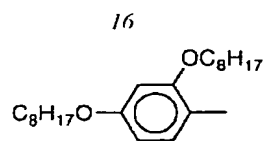
(9)

特開平 8 - 1 9 0 9 1 2

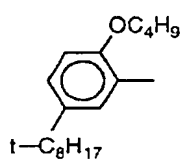
(R-38)



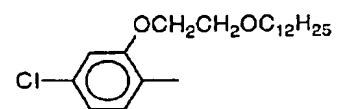
(R-43)



(R-39)

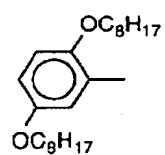


(R-44)

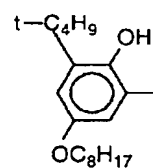


10

(R-40)

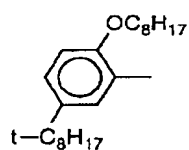


(R-45)

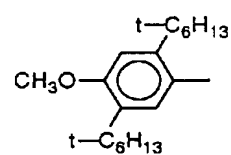


20

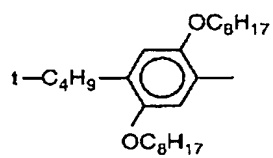
(R-41)



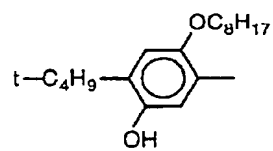
(R-46)



(R-42)



(R-47)



30

【 0 0 2 5 】

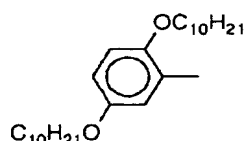
【 化 1 1 】

【 0 0 2 6 】

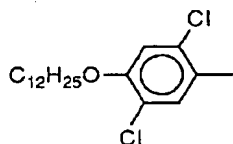
【 化 1 2 】

17

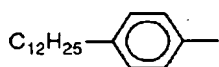
(R-48)



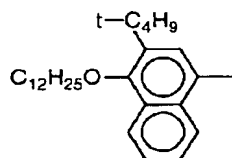
(R-49)



(R-50)



(R-51)



【0027】上記一般式(1)におけるAは、上記の(1)～(3)のいずれかで表わされる重合体である。重合体Aを構成する繰返し単位(1)としては、ビニルアルコール単位(すなわち、ビニルアルコールが重合体となった時に形成されるビニルアルコールモノマー一個に相当する単位)、 $\alpha$ -メチルビニルアルコール単位および $\alpha$ -プロピルビニルアルコール単位を挙げることができる。ビニルアルコール単位が好ましい。重合体Aを構成する繰返し単位(2)としては、酢酸ビニル単位、蟻酸ビニル単位、プロピオン酸ビニル単位およびこれらの $\alpha$ 置換体単位を挙げることができる。酢酸ビニル単位が好ましい。重合体Aを構成する繰返し単位(3)としては、アクリル酸単位、メタクリル酸単位、クロトン酸単位、マレイン酸単位、イタコン酸単位、ビニルスルホン酸単位、ビニル硫酸単位、アクリルスルホン酸単位、メタクリルスルホン酸単位、2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸(以上の酸はアンモニウム塩、Na、K等の金属塩でも良い)単位、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド単位及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリ

18

ド単位等のイオンを解離することができる単量体単位を挙げることができる。カルボン酸又はスルホン酸を有する単量体単位が好ましい。

【0028】重合体Aを構成する繰返し単位(1)～

(3)は、重合体Aを構成する全単位の50～100モル%を占めることが好ましく、更に80～100モル%が好ましい。また繰返し単位(3)が1モル%の場合、繰返し単位(1)は、重合体Aが水分散性乃至水溶性を有するように、重合体Aを構成する全単位の50～100モル%を占めることが好ましく、更に80～100モル%が好ましい。

【0029】上記一般式(1)で表わされる界面活性剤は、水溶性から水分散性までの種々な性質のものを含んでいる。従って、一般式(1)の界面活性剤は、水分散性乃至水溶性を有する限り他の単量体単位を含んでも良い(好ましくは上記の範囲内)。他の単量体単位としては、エチレン単位、プロピレン単位、イソブテン単位、アクリロニトリル単位、アクリルアミド単位、メタクリルアミド単位、N-ビニルピロリドン単位、塩化ビニル単位及びフッ化ビニル単位を挙げることができる。重合体Aの重合度は、10～3500の範囲が一般的で、10～2000の範囲が好ましく、更に10～1000の範囲が好ましく、特に10～500の範囲が好ましい。

【0030】繰返し単位(2)におけるR<sup>2</sup>のアルキル基としては、炭素原子数1～10のアルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル及びブチル(その異性体))を挙げることができ、特にメチル基が好ましい。また、アルキル基は水酸基、アミド基、カルボキシ

ル基、スルホン酸基、スルフィン酸基またはスルホンアミド基で置換されていても良い。

【0031】繰返し単位(3)において、R<sup>3</sup>は水素原子が好ましく、R<sup>4</sup>は水素原子または-CH<sub>2</sub>COOM<sup>1</sup>(ただしM<sup>1</sup>は水素原子またはNaが好ましい)が好ましい。Xは水素原子または-COOM<sup>1</sup>(ただしM<sup>1</sup>は水素原子またはNaが好ましい)が好ましく、Yは、-COOM<sup>1</sup>(ただしM<sup>1</sup>は水素原子またはNaが好ましい)または-CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>(ただしM<sup>1</sup>は水素原子またはNaが好ましい)が好ましい。

【0032】上記一般式(1)で表わされる界面活性剤においては、Rで表わされる部分の分子量とAで表わされる部分の分子量との関係が、0.01≤R/P≤2を満足することが好ましく、特に0.01≤R/P≤1を満足することが好ましい。このような界面活性剤の使用は、分散物中の凝集物の減少、分散安定性の向上に特に大きく寄与する。

【0033】上記一般式(1)で表わされる界面活性剤の好ましい例を下記の表1に示す。

【0034】

【表1】

表1

化合物 No.	R	(重合度)	A			[重合度]	n <sup>*</sup>
			(1) * 含有率 (モル%)	(2) * 含有率 (モル%)	(3) 含有率 (モル%)		
P-1	R-1 (前記例)	-	98	2	--	300	1
P-2	R-1	-	88	12	--	300	1
P-3	R-1	-	98	2	--	200	1
P-4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	90	10	--	78	1
P-5	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	88	12	--	88	1
P-6	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	88	12	--	750	1
P-7	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-	98	2	--	260	1
P-8	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (分岐)	-	98	2	--	300	1
P-9	ポリメタクリル酸 メチル	22	94.5	2.5	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{CONHC-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.0 110	1
P-10	ポリスチレン	20	93.6	1.4	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	5.0 150	1
P-11	ポリオキシプロ ピレン	55	79.1	15.9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	5.0 440	1
P-12	ポリスチレン	10	89.7	0.3	同上	10.0 45	1

【0035】

【表2】

表1 (続き1)

化合物 No.	R	(重合度)	A			[重合度]	n <sup>*</sup>
			(1) * 含有率 (モル%)	(2) * 含有率 (モル%)	(3) 含有率 (モル%)		
P-13	ポリスチレン	10	0	70.0	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	30.0 105	1
P-14	ポリオキシプロ ピレン	50	95.6	2.4	同上	2.0 110	1
P-15	ポリスチレン	20	95.4	1.6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	3.0 85	1
P-16	ポリスチレン	20	88	2	同上	5.0 300	1
P-17	ポリメタクリル酸 メチル	30	88	2	同上	7.5 300	1
P-18	ポリアクリル酸 n-ブチル	30	88	2	同上	10.0 300	1

【0036】

【表3】

表1 (続き2)

化合物 No.	R	(重合度)	A			[重合度]		n <sup>*</sup>
			(1) * 含有率 (モル%)	(2) * 含有率 (モル%)	(3) 含有率 (モル%)			
P-19	R-1	-	88	2	同上	10.0	400	1
P-20	R-1	-	88	2	同上	7.5	300	1
P-21	R-1	-	88	2	同上	5.0	300	1
P-22	ポリメタクリル酸 n-ブチル	10	98	2	--		300	1
P-23	ポリスチレン	20	98	2	--		300	1
P-24	R-7	-	98	2	--		180	1
P-25	R-6	-	98	2	--		110	1
P-26	R-10	-	98	2	--		190	1
P-27	R-18	-	98	2	--		88	1
P-28	R-27	-	98	2	--		200	1
P-29	R-50	-	98	2	--		200	1
P-30	R-39	-	93	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	5.0	400	1
P-31	R-50	-	93	2	同上		400	1

【0037】

【表4】

表1 (続き3)

化合物 No.	R	(重合度)	A			[重合度]		n <sup>*</sup>
			(1) * 含有率 (モル%)	(2) * 含有率 (モル%)	(3) 含有率 (モル%)			
P-32	R-1	-	93	2	$\begin{array}{c} \text{-(CH)} \text{---} \text{CH-} \\   \quad \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	5.0	300	1
P-33	R-39	-	93	2	同上		300	1
P-34	R-50	-	93	2	同上		300	1
P-35	ポリスチレン	20	93	2	同上		300	1

備考) (1) \* :  $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$  (2) \* :  $\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$  n<sup>\*</sup> : R-(S-A)。  

$$\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$$

【0038】上記界面活性剤を溶解又は分散させる溶媒としては、水、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、メタノールなどを挙げることができる。水が好ましい。また溶媒は、上記界面活性剤を溶媒100重量部に対して0.01~1重量部の割合で含有していることが好ましく、特に0.01~0.1重量部の割合が好ましい。

【0039】上記界面活性剤を含有する溶媒中に、結着剤、負極活物質及び導電剤が分散される。結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和モノマーの重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、セルロース類、糖類及び糖類誘導体を挙げることができる。好ましい例として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリ

デン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン/環状ジエンポリマー (EPDM)、スチレン/ブタジエン共重合体 (SBR)、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリメチルビニルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレンアジベート、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール (以上エチレン性不飽和モノマーの重合体)、ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール縮合体 (以上ポリウレタン)、ヘキサメチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン縮合体 (以上ポリウレア)、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド (以上ポリエーテル)、ポリジメチルシロキサン (以上ポリシロキサン)、ビスフェノールA/エピクロロヒドリン付加重合体 (以上エポキシ樹脂)、フェノール/ホルマリン縮合

23

体（以上フェノール樹脂）、アルギン酸、キチン、キトサン、アガロース、ゼラチン（以上糖類及び糖類誘導体）及びカルボキシメチルセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシプロピルセルロース（以上セルロース類）を挙げることができる。上記以外にも、上記エチレン性不飽和モノマーの重合体例を構成するモノマーと他のモノマーとの共重合体で良い。また上記結着剤は単独で使用しても、二種以上混合して使用しても良い。結着剤の溶媒中への添加時の形態は、粉末状、溶液及び分散物（ディスパージョン、エマルジョン）のいずれであっても良い。結着剤の添加量は、合剤全重量に対して0.1～20重量%が好ましく、特に0.5～10重量%が好ましい。上記ポリマーは正極合剤用の結着剤としても適宜選択することにより使用することができる。負極合剤用の結着剤としては、特にポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体などの弗素樹脂を使用することが好ましい。溶媒が水の場合は、溶媒中にカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を増粘剤として含有させ、これに水不溶性の結着剤及び他の材料を分散させることが好ましい。

【0040】本発明で用いられる電極活物質（負極活物質及び正極活物質）は、 $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ を挿入（吸蔵）・放出できる化合物であれば良く、遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲナイド、炭素質材料、周期律表ⅠVB又はVB族の半金属を主とする酸化物を挙げることができる。特に、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属酸化物、炭素質材料、周期律表ⅠVB又はVB族の半金属を主とする酸化物を挙げることができる（遷移金属としては、Mn、Co、Ni、V及びFeが好ましく、周期律表ⅠVB又はVB族の半金属としては、Ge、Sn、Pb、Bi及びSiが好ましい）。

【0041】正極活物質としてはリチウム含有遷移金属\*  
MB<sub>m</sub>

〔但し、MはSi、Ge、Sn、Pb、Bi、Sb、P、B、Al及びAsからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、BはO、S、Se及びTeからなる群より選ばれる少なくとも一種を表わし、そしてmは1～10の範囲にある〕で表わされる化合物であることが好ましい。好まし化合物としては、上記周期律表ⅠVBまたはVB族の半金属を主とする化合物の例のものを挙げることができる。

【0043】負極合剤には、負極活物質及び結着剤に加えて導電剤（所望によりフィラーなど）を添加することができる。正極合剤の場合も同様に製造することができるが、一般に上記界面活性剤の使用は必ずしも必要がない。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミ

24

\*酸化物及び遷移金属酸化物が好ましく、その例として、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoVO_4$ 、 $LiNiVO_4$ 、 $LiCo_{0.9}Sn_{0.1}O_2$ 、 $LiCo_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 、 $LiCo_{0.9}Al_{0.1}O_2$ 、 $LiCo_{0.9}In_{0.1}O_2$ 、 $LiCo_{0.9}Y_{0.1}O_2$ 、 $LiCo_{0.9}Ce_{0.1}O_2$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $V_6O_{13}$ 及び $V_2O_5$ を挙げることができる。負極活物質としては炭素質材料及び周期律表ⅠVB又はVB族の半金属を主とする化合物が好ましい。炭素質材料としては、X線回折スペクトルにおいて002面の面間隔が3.35～3.80Åで密度が1.1～1.7g/cm<sup>3</sup>の材料が好ましく、例えば、黒鉛、石油コークス、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長炭素及びメソフェーズピッチ焼成炭素を挙げることができる。周期律表ⅠVB又はVB族の半金属を主とする化合物としては、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $GeO$ 、 $GeO_2$ 、 $SnS$ 、 $Li_2SnO_3$ 、 $SiSnO_3$ 、 $SiGeO_3$ 、 $SiPbO_3$ 、 $SnSi_{0.9}Ge_{0.1}O_3$ 、 $SnSi_{0.8}Ge_{0.2}O_3$ 、 $SnSi_{0.5}Ge_{0.5}O_3$ 、 $SnSi_{0.9}Pb_{0.1}O_3$ 、 $SnSi_{0.8}Pb_{0.2}O_3$ 、 $SnSi_{0.5}Pb_{0.5}O_3$ 、 $SnGe_{0.9}Si_{0.1}O_3$ 、 $SnGe_{0.8}Si_{0.2}O_3$ 、 $SnPb_{0.9}Si_{0.1}O_3$ 、 $SnPb_{0.8}Si_{0.2}O_3$ 、 $SnSi_{0.8}Pb_{0.1}Ge_{0.1}O_3$ 、 $SnSi_{0.8}Pb_{0.2}O_{3.1}$ 、 $SnSi_{0.8}Pb_{0.2}Al_{0.2}O_{3.4}$ 、 $SnSi_{0.6}Pb_{0.4}O_{3.2}$ 、 $SnSi_{0.6}Pb_{0.4}Al_{0.2}O_{3.5}$ 、 $SnSi_{0.8}Pb_{0.4}Sb_{0.1}O_{3.25}$ 、 $SnSi_{0.6}Pb_{0.2}Ge_{0.1}Al_{0.1}O_{3.05}$ 、 $SnP_2O_7$ 、 $SnP_2Al_{0.2}O_{7.1}$ 及び $SnSi_{0.2}Pb_{0.8}Al_{0.2}O_{3.7}$ を挙げることができる。

【0042】負極活物質は、下記の一般式（Ⅱ）：

・・・（Ⅱ）

ニウム、銀（特開昭63-148554号公報）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20971号公報）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、負極合剤の1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量%が特に好ましい。また、 $SnO_2$ にSbをドーブさせたように、電極活物質の前駆体に電子導電性を持たせた場合は、導電剤を減らすことができる。この場合、0～10重量%が好ましい。

【0044】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、負

極合剤の0~30重量%が好ましい。

【0045】本発明の製造方法は、上記界面活性剤を含む溶媒に、上記負極活物質、上記導電剤及び上記結着剤を投入して、前記図1の分散機を用いて混練分散することにより行なわれる。上記混合分散に用いられる混合分散機としては、水平円筒形混合機、V形混合機、二重円錐形混合機、パドル形混合機、リボン混合機、遊星運動形混合機、スクリー形混合機、高速流動形混合機、水平単軸形混練機及び水平複軸混練機を挙げることができる。具体的には、縦形リボン形混合機、横形リボン形混合機、縦形スクリー混合機、横形スクリー混合機、ボールミル、ピンミキサー、双腕形ニーダ、加圧ニーダ、サンドグライнда、万能ミキサ及びばらい機を挙げることができる。特にボールミルが好ましい。これらの混合分散機は単独で使用しても、組み合わせて使用しても良い。

【0046】上記で得られた負極合剤、正極合剤は、集電体に塗布すること等により、電極(シート)を作成し、下記の電解質、セパレーターとを用いて電池を作成する。

【0047】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩(アニオンとリチウムカチオン)とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル(特開昭60-23973号公報)、トリメトキシメタン(特開昭61-4170号公報)、ジオキソラン誘導体(特開昭62-15771号公報、特開昭62-22372号公報、特開昭62-108474号公報)、スルホラン(特開昭62-31959号公報)、3-メチル-2-オキサゾリジノン(特開昭62-44961号公報)、プロピレンカーボネート誘導体(特開昭62-290069号公報、同62-290071号公報)、テトラヒドロフラン誘導体(特開昭63-32872号公報)、エチルエーテル(特開昭63-62166号公報)、1,3-プロパンサルトン(特開昭63-102173号公報)などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ (特開昭57-74974号公報)、 $(1,2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ (特開昭57-74977号公報)、低級脂肪酸カルボン酸

イオン(特開昭60-41773号公報)、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ (特開昭60-247265号公報)、クロロラン化合物のアニオン(特開昭61-165957号公報)、四フェニルホウ酸イオン(特開昭61-214376号公報)を挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ および/あるいは $\text{LiPF}_6$ を含む電解質が好ましい。

【0048】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。

【0049】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 $\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 $\mu\text{m}$ が用いられる。

【0050】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 $\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0051】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グ

ラビア法、バー法、ディップ法及びスキーズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1～2000μmが特に好ましい。

【0052】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせる用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～50m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。

【0053】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほか電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガasket 亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することができる。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0054】

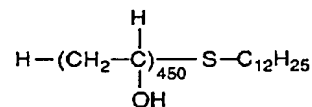
【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0055】【実施例1】前記図1に示す分散機を用いて、負極合剤を作製した。分散タンク4内に、カルボキシメチルセルロース1重量部及び界面活性剤として下記

の化合物：

【0056】

【化13】



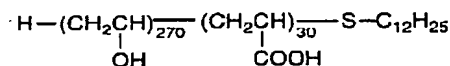
【0057】を0.05重量%で含む水50重量部を投入し、増粘剤溶液を調製した。この溶液に、ポリブチニリデン2量部、アセチレンブラック1量部、グラファイト3量部及びSiSnO<sub>3</sub>43重量部を投入し、攪拌機1の分散用の攪拌翼3（ディスパー翼）及びアンカー翼2を、それぞれ2500rpm、60rpmで回転させて、粘度を管理しながら60分分散を行ない、負極合剤を得た。得られた負極合剤の固形分は50重量%で、見かけ粘度は300mPa・S（25℃）であった。

【0058】この負極合剤を、厚さ20μmの銅箔上に、エクストルージョン型注入器を用いて塗布し、そして乾燥して負極を作製した。エクストルージョン型注入器による塗布は、スロットノズル先端と銅箔との間隔は0.2mm、スロットクリアランスは0.5mm、入口側側出口側リップ面の幅は0.1mm、搬送速度は1m/分で行なった。

【0059】【実施例2】実施例1において、界面活性剤として下記の化合物：

【0060】

【化14】

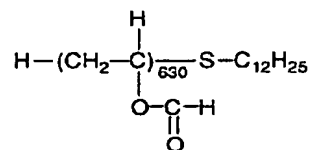


【0061】を同量使用した以外は、実施例1と同様に負極合剤及び負極を作製した。

【0062】【実施例3】実施例1において、界面活性剤として下記の化合物：

【0063】

【化15】



【0064】を同量使用し、そして攪拌機1の分散用の攪拌翼3をディスパー翼からホモミキサーに換え、7000rpmで回転させた以外は、実施例1と同様に負極合剤及び負極を作製した。

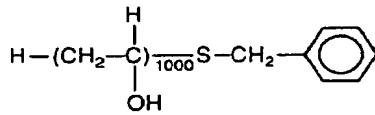
【0065】【実施例4】実施例1において、界面活性剤として下記の化合物：

【0066】

【化16】



29



【0067】を同量使用し、そして攪拌機1の分散用の攪拌翼3をディスパー翼からホモキサーに換え、7000rpmで回転させた以外は、実施例1と同様に負極合剤及び負極を作製した。

【0068】【比較例1】実施例1において、界面活性剤を使用しない以外は、実施例1と同様に負極合剤及び\*10

表

	結着剤凝集物	カーボン凝集物
実施例1	0	0
実施例2	0	0
実施例3	0	0
実施例4	2	1
比較例1	36	7

【0071】

【発明の効果】本発明の界面活性剤を用いる製造方法によりれば、負極合剤の粘度を低下させることなく、負極合剤中の、結着剤凝集物、カーボン凝集物等の凝集物を激減させることができる。また、本発明で得られる負極合剤は、分散物の再凝集もほとんど発生することがなく、長期保存性にも優れている。そして本発明により得られた負極合剤を用いて作成された二次電池は、充放電寿命が長くなるとの利点を有する。

30

30

\*負極を作製した。

【0069】上記実施例及び比較例で得られた負極（シート）を下記のように評価した。

1) 負極シート1000cm<sup>2</sup>の表面に存在する、結着剤凝集物の目視により数えた。その数を示す。

2) 負極シート1000cm<sup>2</sup>の表面に存在する、アセチレンブラック（カーボン）凝集物の数を目視により数えた。その数を示す。

上記結果を下記の表に示す。

【0070】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法で使用する可以使用の分散機の例の断面図を示す。

【符号の説明】

- 1 攪拌機
- 2 アンカー翼
- 3 攪拌翼
- 4 分散タンク
- 5 バルブ

【図1】

